

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034732

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C08J 9/12
B29C 45/00
C08K 3/00
C08L 67/02
// B29K 67:00
B29K105:04

(21)Application number : 2001-222844

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.07.2001

(72)Inventor : OKITA SHIGERU

(54) POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE RESIN FOAMED MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a foamed molded article having a fine and uniform foamed state without impairing the inherent characteristics of a polybutylene terephthalate resin.

SOLUTION: The foamed molded article is obtained by introducing and injection-molding the polybutylene terephthalate resin and a supercritical fluid in an injection molding machine wherein the relative viscosity η_r and the concentration of the terminal carboxy group [COOH] of the polybutylene terephthalate resin satisfy the formula: $0.30 < \eta_r / ([COOH] \times 105) < 2.50 \dots (A)$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-34732
(P2003-34732A)

(43)公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 J 9/12	CFD	C 0 8 J 9/12	CFD 4 F 0 7 4
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-222844(P2001-222844)

(22)出願日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 沖田 茂

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社東京事業場内

Fターム(参考) 4F074 AA66 BA32 BA33 BA67 CB53

CC32Y DA08 DA35 DA47

4F206 AA25 AB02 AB16 AB25 AG20

AH42 AM30 JA04 JF04 JF06

JL02

4J002 CF071 DA016 DL006 FA046

FD010 FD320 GN00 GQ00

(54)【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品

(57)【要約】

【課題】 ポリブチレンテレフタレート樹脂の有する本来の特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有する発泡成形品を提供する。

【解決手段】 ポリブチレンテレフタレート樹脂と超臨

界流体とを射出成形機に導入して射出成形して得られる発泡成形品であって、ポリブチレンテレフタレート樹脂の相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ とが下記式(A)を満たすことを特徴とする。

$$0.30 < \eta_r / ([COOH] \times 10^5) < 2.50 \quad \cdots (A)$$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリブチレンテレフタレート樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形して得られるポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品であって、

$$0.30 < \eta_r / ([COOH] \times 10^5) < 2.50 \dots (A)$$

(ただし、 η_r はポリブチレンテレフタレート樹脂の相対粘度を、 $[COOH]$ はポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基濃度(単位: mol/g)をそれぞれ示す。)

【請求項2】 前記ポリブチレンテレフタレート樹脂が無機フィラーを含有することを特徴とする請求項1記載のポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品。

【請求項3】 前記無機フィラーがガラス繊維および／または炭素繊維であることを特徴とする請求項2記載のポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリブチレンテレフタレート樹脂の有する本来の特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有するポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリブチレンテレフタレート樹脂は、その優れた成形性、機械特性、耐久性、耐薬品性、耐磨耗性などを利用して、自動車用途、電気・電子用途を始め広く利用されている。

【0003】しかるに、ポリブチレンテレフタレート樹脂は、特に金属に比べて比重が小さいことから、軽量化の目的で金属代替で使用されるケースが多く、更なる軽量化の要望が強くなっているが、ポリブチレンテレフタレート樹脂を用いて均一かつ微細な発泡成形品を製造する方法はいまだに知られていない。

【0004】一般に発泡成形品を得る方法としては、例えば有機または無機の熱分解性発泡剤による発泡や、揮発性発泡剤による発泡などが知られており、このことについては「実用プラスチック成形加工事典」、産業調査会、1997年発行、398～400ページに記載されている。しかしながら、これらの方法ではポリブチレンテレフタレート樹脂を微細かつ均一に発泡させることが難しく、結果としてポリブチレンテレフタレート樹脂本来の特性が発揮できないという問題点があった。

【0005】一方、近年では、超臨界流体を用いた発泡成形技術の研究開発が盛んに行われており、射出成形機に樹脂と共に超臨界状態の窒素ガスや炭酸ガスを導入して発泡成形品を得るという射出成形技術が開発されている。

【0006】例えば、超臨界流体を樹脂材料に連続的に導入して材料を発泡させて得られる発泡体(米国特許第4473665号、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号)、

前記ポリブチレンテレフタレート樹脂が下記式(A)を満たすことを特徴とするポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品。

およびスチレン系樹脂50～99重量部とポリプロピレン樹脂1～50重量部とからなる樹脂組成物を射出成形する際に超臨界流体を導入して発泡成形品を得る方法(特開平10-24436号公報)などが知られている。

【0007】しかしながら、上記「実用プラスチック成形加工事典」、産業調査会、1997年発行、398～400ページに記載されている方法では、ポリブチレンテレフタレート樹脂を微細かつ均一な発泡状態を形成させることが難しく、結果としてポリブチレンテレフタレート樹脂本来の特性が発揮できないという問題があった。

【0008】また、上記米国特許第4473665号、米国特許第5158986号、米国特許5334356号、日本特許2625576号および上記特開平10-24436号公報には、超臨界流体を用いた発泡射出成形方法が記載されているものの、これらにはポリブチレンテレフタレート樹脂の発泡については全く言及されていない。

【0009】なお、上記米国特許4473665号の第3ページ21行～23行および請求範囲23には、当該技術を適用し得る樹脂材料の一つとしてポリエステルが挙げられているが、どのような化学構造のポリエステルが適しているかについては全く言及されていない。

【0010】また、上記米国特許5334356号の第6ページ4行～15行および上記米国特許5158986号の第6ページ4行～15行には、グリコールに共重合成分に変更を加えた変性PET(PETG)が使用できることが記載されているが、他のポリエステル樹脂の使用については全く記載されていない。

【0011】更に、上記日本特許2625576号の第11ページ26行～35行には、グリコール改質PET(PETG)が使用できることが記載されているが、ポリブチレンテレフタレート樹脂の発泡に関する記述は全く認められない。

【0012】このように、ポリブチレンテレフタレート樹脂を用いて、その特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有する射出発泡成形品を得る方法については、これまで見出されていなかったのが実情である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術が有する問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0014】したがって、本発明の目的は、ポリブチレンテレフタレート樹脂の有する本来の特性を損なわずに

微細かつ均一な発泡状態を有するポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく検討した結果、相対粘度と末端カルボキシル基濃度との比がある特定の範囲に入るポリブチレンテレフタレート樹脂を用い、これと超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形することによって得られたポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品が上記の目的

$$0.30 < \eta_r / ([COOH] \times 10^5) < 2.50 \quad \dots (A)$$

(ただし、 η_r はポリブチレンテレフタレート樹脂の相対粘度を、 $[COOH]$ はポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基濃度(単位: mol/g)をそれぞれ示す。)

なお、本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品においては、前記ポリブチレンテレフタレート樹脂が無機フィラーを含有すること、および前記無機フィラーがガラス繊維および/または炭素繊維であることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0018】

$$0.30 < \eta_r / ([COOH] \times 10^5) < 2.50 \quad \dots (A)$$

ただし、 η_r はポリブチレンテレフタレート樹脂の相対粘度であり、より詳細には、ポリブチレンテレフタレート樹脂0.125gを25mLのo-クロロフェノールに溶解し、ウベローデ粘度計を用いて25℃で測定した相対粘度を意味する。

【0021】また、 $[COOH]$ はポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基濃度であり、より詳細には、ポリブチレンテレフタレート樹脂1.00gをo-クレゾール/クロロホルム=2/1体積比の混合溶媒50mLに溶解させた後、チモールブルーを添加して1/25規定の水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した時の末端カルボキシル基濃度を意味する。単位は mol/g である。

【0022】ポリブチレンテレフタレート樹脂の相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ との比が上記(A)式の範囲に入らないと、微細かつ均一な発泡状態を形成させることができない。その理由は完全には明らかにされていないが、ポリブチレンテレフタレート樹脂と超臨界流体との粘度比およびポリブチレンテレフタレート樹脂と超臨界流体との親和性が、超臨界流体の分散性に大きく影響するためと考えられ、これら2つの因子に相当するパラメーターである相対粘度と末端カルボキシル基濃度の比がある特定領域になった時に微細分散することに起因するものと考えられる。

【0023】ここで、概して相対粘度 η_r が低い場合には末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ を高く、相対粘度 η_r が高い場合には末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ を低くすることによって、目的にかなったポリブチレンテレフタレート樹脂が得られる。単に相対粘度が低

に合致するものであることを見出し、本発明に到達した。

【0016】すなわち、本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品は、ポリブチレンテレフタレート樹脂と超臨界流体とを射出成形機に導入して射出成形して得られるポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品であって、前記ポリブチレンテレフタレート樹脂が下記式(A)を満たすことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

【0019】本発明で用いられるポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、1,4-ブタンジオールあるいはそのエステル形成性誘導体を主成分とする重縮合反応によって得られる重合体であり、下記一般式(A)を満たすものである。

【0020】

いと注入した超臨界流体が金型内で発泡しやすく、かつ気泡どうしが繋がって不均一かつ粗大な発泡状態が形成されてしまう傾向にあるが、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ が高いと超臨界流体との親和性が高くなるために金型内での発泡がある程度抑制され、結果として均一・微細な発泡が形成されるものと推定される。また、単に相対粘度が高いと注入した超臨界流体が金型内で発泡しにくく、十分な密度での微細発泡状態が形成されない傾向が見られるが、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ が低いと超臨界流体との親和性が抑制されるために金型内での発泡が有る程度促進され、結果として均一・微細な発泡が形成されるものと推定される。

【0024】上記(A)式を満足する限りにおいては、相対粘度 η_r の値に制限はないが、通常は1.00~3.00の範囲であり、好ましくは1.20~2.50、更に好ましくは1.30~2.20の範囲である。

【0025】また、上記(A)式を満足する限りにおいては、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ の値に特に制限はないが、通常は $0.2 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-5} mol/g$ の範囲であり、好ましくは $0.4 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5} mol/g$ 、更に好ましくは $0.5 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-5} mol/g$ の範囲である。

【0026】上記(A)式における $\eta_r / ([COOH] \times 10^5)$ は、重合時の反応温度、反応時間、固重の有無、重合モノマーの選定(ジカルボン酸、そのエステル)、重合時の酸化防止剤の種類、および添加量などによって適宜コントロールすることができる。

【0027】本発明で使用されるポリブチレンテレフタレート樹脂は、その特性を損なわない範囲で、例えばテ

レフタル酸またはそのエステル形成性成分あるいは1, 4-ブタンジオールまたはそのエステル形成性成分の10mol%以下を、他の共重合成分に置き換えてもよい。

【0028】これらのポリブチレンテレフタレート系重合体ないし共重合体の好ましい例としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン（テレフタレート/イソフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート/アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート/セバケート）、ポリブチレン（テレフタレート/ドデカノエート）、ポリブチレン（テレフタレート/2, 6-ナフタレート）、ポリブチレン（テレフタレート/2, 7-ナフタレート）、およびポリブチレン（テレフタレート/1, 4-ナフタレート）などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。これらのうちでも、成形性、機械物性の観点から、ポリブチレンテレフタレート、およびポリブチレン（テレフタレート/ドデカノエート）が特に好ましく用いられるまた、本発明におけるポリブチレンテレフタレート樹脂は、無機あるいは有機の充填材を含有していてもよい。

【0029】本発明で使用する充填材としては一般に強化ポリブチレンテレフタレート樹脂に使用されるガラス繊維が好ましいが、その他の様々な繊維状または非繊維状の強化材を用いることにより、さらに成形品表面性などの改善を図ることも可能である。ガラス繊維の繊維径、繊維長には特に限定はない。

【0030】その他の無機充填材の例としては、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、硼酸アルミニウムウイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ペントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填材などが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら充填材を複数種類併用することも可能である。

【0031】また、これら繊維状/非繊維状の無機充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、およびエポキシ化合物などのカップリング剤で同時にもしくは予備的に処理して使用することは、より優れた機械的特性や成形品外観を得る意味において好ましい。

【0032】充填材の添加量に特に制限はないが、通常

はポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して50~400重量部、好ましくはポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して25~300重量部の範囲である。

【0033】さらに、ポリブチレンテレフタレート樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、要求される特性に応じて他のポリエステル樹脂や他のポリマー類、添加剤、結晶核剤、耐熱剤や紫外線吸収剤などの安定剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、およびカップリング剤などを添加することも可能である。

【0034】本発明で使用される超臨界流体としては、射出成形時に超臨界状態となって使用される限り、特に制限はない。単一物質であっても、混合物であってもかまわない。一般には二酸化炭素、窒素、アルゴン、およびヘリウムなどの不活性ガスが使用され、二酸化炭素および窒素が好ましく用いられる。特に好ましくは二酸化炭素である。

【0035】射出成形時に注入される超臨界流体の量について特に制限はないが、通常はポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に対して0.01~100重量部、好ましくは0.05~50重量部、更に好ましくは0.1~30重量部の範囲である。

【0036】射出成形中に熔融ポリブチレンテレフタレート樹脂に超臨界流体を注入する方法としては特に制限はないが、たとえば、気体状態の不活性ガスをそのまま注入する方法、加圧して注入する方法、減圧して注入する方法および、液体状態または超臨界流体状態の不活性ガスをプランジャーポンプなどにより注入する方法などが挙げられる。

【0037】次に、本発明の発泡成形品を製造する方法の1例を、図1の構成概略図を用いて以下に説明する。

【0038】まず、ポリブチレンテレフタレート樹脂ペレットAをホッパーBより供給し、加熱熔融させる。超臨界流体となる窒素や炭酸ガスなどの不活性ガスはガスボンベKより供給され、昇圧ポンプJによって昇圧された後、熔融したポリブチレンテレフタレート樹脂に供給される。この際、シリンダーDの内部は、供給された不活性ガスが超臨界状態を保ち、熔融ポリブチレンテレフタレート樹脂内に短時間で溶解・拡散されるように、臨界温度以上かつ臨界圧力以上に保たれている。

【0039】例えば、窒素の場合は、臨界温度は-127℃、臨界圧力は3.5MPaであり、炭酸ガスの場合は、臨界温度は31℃、臨界圧力は7.4MPaである。

【0040】シリンダー内にて熔融ポリブチレンテレフタレート樹脂と不活性ガスがスクリュウCによって混練され、更にスタティックミキサーEおよび拡散チャンバーFで熔融ポリブチレンテレフタレート樹脂と不活性ガスの完全相溶状態が形成され、続いてノズルGを通して金型IのキャビティHに射出され、圧力解放されて微細

な発泡成形品が形成される。ここで、金型内にカウンタープレッシャーを負荷させることにより発泡径をコントロールすることも可能であり、必要に応じてカウンタープレッシャー用ガスボンベから不活性ガスを供給してもかまわない。その際の圧力としては特に制限はないが、0.5～1.5MPaの範囲であることが好ましい。

【0041】また、金型内で急激に圧力低下させて発泡を促進させる方法として、熔融ポリブチレンテレフタレート樹脂を金型IのキャビティH内に射出した後、金型のコアの一部または全部を後退させて金型内容積を急激に増大させてもかまわない。

【0042】本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品は、一般にポリブチレンテレフタレート樹脂が適用し得るあらゆる用途に適用可能である。例えば、軽量化要求の大きい自動車分野としては、シリンダーヘッドカバー、タイミングベルトカバー、バランスシャフトギア、オイル制動バルブ、オイルレベルゲージ、オイルクリーナーケース、ラジエータータンク、ウォーターポンプインペラー、サーモスタットハウジング、クーリングファン、インタークーラータンク、エアダクト、エアコントロールバルブ、エアレギュレーター、エアフロメーターハウジング、エアダクトインテーク、サイレンサー、レゾネーター、排ガスポンプサイドシール、排ガスバルブ、キャブレター、ガソリン噴射ノズル、ピストンバルブ、キャブレターバルブ、サージタンク、フューエルフィルターハウジング、フューエルストレーナー、フューエルセグメンタルケース、キャニスター、EGIチューブ、ソレノイドバルブ、ガソリンフロート、ガソリンチャンバー、フューエルチェックバルブ、フューエルインジェクター、フューエルインジェクターコネクター、フューエルインジェクターノズルカバー、フューエルフィルターキャップ、マスターシリンダーピストン、クラッチオイルリザーバー、スラストワッシャー、シフトアームコーティング、シフトレバーノブ、トランスミッションケース、トルコンスラストワッシャー、トランスミッションブッシュ、パワーステアリングタンク、ステアリングコラムカバー、ステアリングホーンパッド、ステアリングボールジョイント、ホイールフルキャップ、ホイールキャップセンター、ホイールセンターハブキャップ、ブレーキオイルリザーバー、ブレーキオイルフロート、ブレーキリザーバーキャップ、サイドブレーキワイヤープロテクター、ラジエーターグリル、フロントエンドバンパー、リアエンドバンパー、バンパーモール、フロントフェンダー、サイドミラーステイ、サイドミラーハウジング、エンブレム、リトラクタブルヘッドランプカバー、電動ミラーベース、フューエルリッド、ボンネットフードルーパー、エクストラクトグリル、ドア、サイドルーパー、ドアラッチカバー、ドアサイドモール、アウトードアハンドル、ピラールーパー、トランクローアーバックフィニッシャー、トランクリア

エブロン、ハッチバックスライドブラケット、ライセンスプレート、ライセンスプレートポケット、フューエルリッド、サンルーフフレーム、サイドモール、ウィンドウピボット、ウィンドウガラススライダー、ウィンドウモール、エアースポイラー、インストゥルメントパネルコア、リッドアウター、センタークラスター、スイッチ、アッパーガーニッシュ、リッドクラスター、メーターフード、メーターパネル、グローブボックス、チェンジレバーカバー、グローブボックスリッド、グローブボックスノブ、グローブドアアウター、アッシュトレイランプハウジング、アッシュトレイパネル、サンバイザーブラケット、サンバイザーシャフト、サンバイザーホルダー、ピラーガーニッシュ、ルームミラーステイ、レギュレーターハンドル、ドアトリム、インサイドドアロックノブ、インナーロックノブ、ウィンドウレギュレーターハンドル、ウィンドウレギュレーターハンドルノブ、ルーフサイドレールガーニッシュ、アームレストインサート、アームレストベース、アームレストガイド、リアシェルフサイド、ヘッドレストガイド、シートベルトタングプレート、シートベルトリトラクターギア、シートベルトバックル、シートベルトスルーアンカー、リッドクラスター、安全ベルト機構部品、クーラーシロッコファン、クーラーバキュームポンプ、エアコンマグネットクラッチボビン、エアコンアクチュエーター、コンプレッサーバルブ、エアーベンチレーションフィン、エアコン調節ツマミ、ヒーターコアタンク、ヒーターバルブ、ジェネレーターコイルボビン、ジェネレーターカバー、ジェネレーターブッシュ、サーキットボード、ブラシホルダー、コンデンサーケース、レギュレーターケース、スターターレバー、スターターコイルボビン、スターターインターバルギア、ディストリビューターポイントブッシュ、イグニッションコイルケース、イグニッションコイルボビン、ディストリビューター絶縁端子、ディストリビューターキャップ、スリーブベアリング、ヘリカルギア、バキュームコントローラー、ジャンクションボックス、ワイヤーハーネスコネクター、リレーターミナルベースケースコイルボビン、ヒューズボックス、スイッチベース、リレーケース、各種スイッチ基板、ランプソケット、ランプリフレクター、バックホーンハウジング、サイレントギア、パワーウィンドウスイッチ基板ケース、ワイパーレバー、ウォッシャーモーターハウジング、ワイパーモーターインシュレーター、ワイパーアームヘッドカバー、ウォッシャーノズル、ワイパーアームヘッド、スピードメータードリブンギア、スピードメーターコントロール、メーターコネクター、回転センサー、スピードセンサー、パワーシートギアハウジング、ブラシホルダー、コンミューター、モーターギア、ボンネットクリップ、モールクリップ、内装クリップ、バンパークリップ、電気配線用バンドクリップ、アンテナインナーチューブ、フェンダー、スポイラー、ルーフレ

ール、テールゲート、およびバンパーなどが挙げられる。

【0043】また、その他の用途として、パソコン、液晶プロジェクター、モバイル機器、携帯電話等の筐体、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、各種電気・電子部品、医療機器、食品容器、家庭・事務用品、建材関係部品、および家具用部品などが挙げられる。また、各種特性の評価は以下に記載の方法により行った。

【0044】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。また、実施例および比較例中に示された配合割合において特に注釈のない「%」は、全て重量%を意味する。

【ポリブチレンテレフタレート樹脂の相対粘度 (η_r)】ポリブチレンテレフタレート樹脂0.125gを正確に秤量し、25mLのo-クロロフェノールに溶解し、ウベローデ粘度計を用いて25℃で測定した。【ポリブチレンテレフタレート樹脂の末端カルボキシル基濃度】ポリブチレンテレフタレート樹脂1.00gを正確に秤量し、o-クレゾール/クロロホルム=2/1体積比の混合溶媒50mLに溶解させた後、チモールブルーを添加して1/25規定の水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。

【射出成形機】

- ・最大型締力 2000kN
- ・スクリュー径 42mm (L/D=28)

【比重】得られた成形品を用い、ASTM D792に準じて測定した。

【機械特性】

- ・引張特性: ASTM D638に準じて測定した。
- ・曲げ特性: ASTM D790に準じて測定した。

【そり、ひけ】

- ・得られた成形品のそり、ひけを目視により評価した。

【0045】【参考例1】ポリブチレンテレフタレート樹脂(A-1)の製造

テレフタル酸75.5部、1,4-ブタンジオール61.4部、テトラブチルチタネート0.05部、モノブチル錫オキシド0.05部を、精留塔および攪拌機を備えた反応缶に仕込み、常圧下で150℃~230℃まで徐々に昇温しながらエステル化反応させた。反応中に生成した水とテトラヒドロフランを精留塔を通して留去して反応を完結させた。得られたエステル化反応生成物にトトラブチルチタネート0.05部と着色防止剤としてリン酸0.02部、酸化防止剤としてN,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシナフタミド)0.01部を添加し、常圧から0.5mmHg以下の圧力まで50分かけて減圧し、更に245℃まで昇温して150分反応を行い、ポリブチレンテレフ

タレート樹脂を得た。このポリブチレンテレフタレート樹脂を重合缶の下部よりストランド状に引き取り、カッティングしてペレットとした。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂(A-1)の相対粘度 $\eta_r=1.45$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]=4.6 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $\eta_r / ([COOH] \times 10^5) = 0.315$ であった。

【0046】【参考例2】ポリブチレンテレフタレート樹脂(A-2)の製造

テレフタル酸75.5部、1,4-ブタンジオール61.4部、テトラブチルチタネート0.05部、モノブチル錫オキシド0.05部を、精留塔および攪拌機を備えた反応缶に仕込み、常圧下で150℃~230℃まで徐々に昇温しながらエステル化反応させた。反応中に生成した水とテトラヒドロフランを精留塔を通して留去して反応を完結させた。得られたエステル化反応生成物にトトラブチルチタネート0.05部、1,4-ブタンジオール16.4部、着色防止剤としてリン酸0.02部、酸化防止剤としてN,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシナフタミド)0.12部を添加し、常圧から0.5mmHg以下の圧力まで50分かけて減圧し、更に245℃まで昇温して150分反応を行い、ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。このポリブチレンテレフタレート樹脂を重合缶の下部よりストランド状に引き取り、カッティングしてペレットとした。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂(A-2)の相対粘度 $\eta_r=1.45$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]=2.1 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $\eta_r / ([COOH] \times 10^5) = 0.690$ であった。

【0047】【参考例3】ポリブチレンテレフタレート樹脂(A-3)の製造

テレフタル酸ジメチル88.2部、1,4-ブタンジオール51.1部、テトライソプロピルチタネート0.06部を、精留塔および攪拌機を備えた反応缶に仕込み、常圧下で140℃~230℃まで徐々に昇温しながらエステル化反応させ、生成するメタノールを精留塔を通して留去し、反応を終了させた。得られたエステル化反応生成物に1,4-ブタンジオール12.3部、酸化防止剤としてN,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシナフタミド)0.06部を添加し、常圧から0.5mmHg以下の圧力まで60分かけて減圧し、更に245℃まで昇温して120分反応を行い、ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。このポリブチレンテレフタレート樹脂を重合缶の下部よりストランド状に引き取り、カッティングしてペレットとした。得られたペレットを窒素ガス気流下、195℃で7時間固相重合した。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂(A-3)の相対粘度 $\eta_r=1.55$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH]=0.7 \times 10^{-5} \text{mol/g}$

$g, \eta_r / ([COOH] \times 10^5) = 2.21$ であった。

【0048】[参考例4] ポリブチレンテレフタレート樹脂(A-4)の製造

テレフタル酸75.5部、1,4-ブタンジオール61.4部、テトラブチルチタネート0.05部、モノブチル錫オキシド0.05部を、精留塔および攪拌機を備えた反応缶に仕込み、常圧下で150℃～230℃まで徐々に昇温しながらエステル化反応させた。反応中に生成した水とテトラヒドロフランを精留塔を通して留去して反応を完結させた。得られたエステル化反応生成物にテトラブチルチタネート0.05部を添加し、常圧から0.5mmHg以下の圧力まで50分かけて減圧し、更に260℃まで昇温して80分反応を行い、ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。このポリブチレンテレフタレート樹脂を重合缶の下部よりストランド状に引き取り、カッティングしてペレットとした。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂(A-4)の相対粘度 $\eta_r = 1.34$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH] = 4.8 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $\eta_r / ([COOH] \times 10^5) = 0.28$ であった。

【0049】[参考例5] ポリブチレンテレフタレート樹脂(A-5)の製造

テレフタル酸ジメチル88.2部、1,4-ブタンジオール51.1部、テトライソプロピルチタネート0.06部を、精留塔および攪拌機を備えた反応缶に仕込み、常圧下で140℃～230℃まで徐々に昇温しながらエステル化反応させ、生成するメタノールを精留塔を通して留去し、反応を終了させた。得られたエステル化反応生成物に1,4-ブタンジオール12.3部、酸化防止剤としてN,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシナフタミド)0.06部を添加し、常圧から0.5mmHg以下の圧力まで60分かけて減圧し、更に245℃まで昇温して120分反応を行い、ポリブチレンテレフタレート樹脂を得た。このポリブチレンテレフタレート樹脂を重合缶の下部よりストランド状に引き取り、カッティングしてペレットとした。得られたペレットを窒素ガス気流下、195℃で14時間固相重合した。得られたポリブチレンテレフタレート樹脂(A-5)の相対粘度 $\eta_r = 1.65$ 、末端カルボキシル基濃度 $[COOH] = 0.5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 、 $\eta_r / ([COOH] \times 10^5) = 3.30$ であった。以下の実施例では全て図1に構成概略を示す射出成形機を使用した。シリンダー温度はホッパー側からノズル側に向けて以下のように設定した。

・ポリブチレンテレフタレート樹脂

225℃/235℃/245℃/240℃

・強化ポリブチレンテレフタレート樹脂

245℃/250℃/255℃/250℃

また、成形品はASTM1号引張試験片および50mm×50mm×30mmサイズで厚み1.5mmの箱の2種を成形し、前者で比重、引張特性、曲げ特性を測定し、後者でソリ、ヒケの評価を行った。気泡径については引張試験片の中心部を光学顕微鏡で観察し、任意の500個の気泡の平均値を気泡径とした。金型温度はいずれの場合も30℃とした。超臨界流体としては窒素または炭酸ガスを使用し、注入量はポリブチレンテレフタレート樹脂またはポリブチレンテレフタレート樹脂組成物100gに対して1gとした。

【0050】[実施例1～3] 参考例1～3で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0051】[実施例4～6] 参考例1～3で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用し、超臨界流体として炭酸ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0052】[実施例7～9] 参考例1～3で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂に対してガラス繊維

(繊維径10μm、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0053】[実施例10～12] 参考例1～3で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂に対してガラス繊維(繊維径10μm、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として炭酸ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0054】[実施例13～14] 参考例2で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂に対してPAN系炭素繊維(繊維径7μm、6mmチョップドストランド、東レ製)を30重量%熔融混練した材料を使用し、超臨界流体として窒素ガスまたは炭酸ガスを用いて超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

表1

実施例	ポリブチレン テレフタレート樹脂	フィラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
1	A-1(参考例1)	—	窒素	1.21	3.9	46.8	63	71	2.08	○	○
2	A-2(参考例2)	—	窒素	1.22	3.8	46.3	64	70	2.09	○	○
3	A-3(参考例3)	—	窒素	1.22	3.8	46.4	75	71	2.09	○	○
4	A-1(参考例1)	—	炭酸ガス	1.20	3.5	48.8	66	73	2.11	○	○
5	A-2(参考例2)	—	炭酸ガス	1.20	3.4	48.6	67	73	2.12	○	○
6	A-3(参考例3)	—	炭酸ガス	1.19	3.5	48.7	78	73	2.12	○	○
7	A-1(参考例1)	GF/30wt%	窒素	1.43	3.0	123.6	4.2	164	7.32	○	○
8	A-2(参考例2)	GF/30wt%	窒素	1.43	3.1	123.1	4.1	165	7.35	○	○
9	A-3(参考例3)	GF/30wt%	窒素	1.44	3.0	123.7	4.3	164	7.33	○	○
10	A-1(参考例1)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.41	2.8	126.2	4.5	168	7.63	○	○
11	A-2(参考例2)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.41	2.8	126.3	4.5	168	7.66	○	○
12	A-3(参考例3)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.41	2.9	126.6	4.6	169	7.63	○	○
13	A-2(参考例2)	CF/30wt%	窒素	1.31	2.8	119.8	5.2	193	13.41	○	○
14	A-2(参考例2)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.30	2.9	120.5	2.4	195	13.74	○	○

* ○:ソリ、ヒゲが殆ど認められない △:ソリ、ヒゲが若干認められる ×:著しいソリ、ヒゲが認められる

【参考例6～8】超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例1～3と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

【0056】【参考例9～11】超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例7～9と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品

品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

【0057】【参考例12】超臨界流体を注入しないこと以外は、実施例13と同様にして射出成形を行った。すなわち、通常の射出成形である。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

参考例	ポリブチレン テレフタレート樹脂	フィラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μm)	引張特性		曲げ特性		そり*	ひけ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
6	A-1(参考例1)	—	—	1.31	—	55.3	82	86	2.54	×	△
7	A-2(参考例2)	—	—	1.31	—	54.7	81	85	2.55	×	△
8	A-3(参考例3)	—	—	1.31	—	56.2	84	85	2.56	×	△
9	A-1(参考例1)	GF/30wt%	—	1.55	—	146.2	4.9	196	8.78	×	△
10	A-2(参考例2)	GF/30wt%	—	1.55	—	143.3	5.0	195	8.80	×	△
11	A-3(参考例3)	GF/30wt%	—	1.55	—	144.4	5.2	194	8.79	×	△
12	A-2(参考例2)	CF/30wt%	—	1.42	—	140.2	3.2	231	16.12	×	△

* ○:ソリ、ヒゲが殆ど認められない △:ソリ、ヒゲが若干認められる ×:著しいソリ、ヒゲが認められる

【比較例1～2】参考例4～5で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用したこと以外は、実施例1と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0059】【比較例3～4】参考例4～5で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用したこと以外は、実施例4と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表2

に示す。

【0060】【比較例5～6】参考例4～5で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用したこと以外は、実施例7と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0061】【比較例7～8】参考例4～5で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用したこと以外は実施例10と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0062】【比較例9～10】参考例4～5で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂を使用したこと以外は、実施例13～14と同様にして超臨界発泡射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0063】【比較例11】参考例2で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部に、熱分解性発

泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドした材料を使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例2と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0064】【比較例12】参考例2で製造したポリブチレンテレフタレート樹脂70重量部にガラス繊維（繊維径10 μ m、3mmチョップドストランド、日本電気ガラス社製）30重量部を熔融混練して得たペレットに、熱分解性発泡剤として5-フェニルテトラゾール（永和化成工業“セルテトラ”PT5）を0.5重量部をドライブレンドした材料を使用し、超臨界流体を使用しない以外は、実施例8と同様にして射出成形を行った。得られた成形品の物性および外観の評価結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

比較例	ポリブチレン テレフタレート樹脂	フィラー 種類/配合量	超臨界流体	比重	気泡径 (μ m)	引張特性		曲げ特性		ソリ*	ヒケ*
						強度 (MPa)	破断伸度 (%)	強度 (MPa)	弾性率 (GPa)		
1	A-4(参考例4)	—	窒素	1.26	5.3	38.8	54	62	2.05	○	○
2	A-5(参考例5)	—	窒素	1.25	5.2	38.8	53	61	2.06	○	○
3	A-4(参考例4)	—	炭酸ガス	1.23	5.0	39.7	59	63	2.07	○	○
4	A-5(参考例5)	—	炭酸ガス	1.23	4.9	39.8	60	64	2.08	○	○
5	A-4(参考例4)	GF/30wt%	窒素	1.51	4.7	101.3	4.3	135	7.11	○	○
6	A-5(参考例5)	GF/30wt%	窒素	1.50	4.6	102.0	4.2	134	7.14	○	○
7	A-4(参考例4)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.48	4.4	103.3	4.8	138	7.28	○	○
8	A-5(参考例5)	GF/30wt%	炭酸ガス	1.48	4.3	103.9	4.8	139	7.29	○	○
9	A-4(参考例4)	CF/30wt%	窒素	1.38	5.2	98.4	3.7	136	13.09	○	○
10	A-4(参考例4)	CF/30wt%	炭酸ガス	1.36	5.0	99.6	3.6	136	13.11	○	○
11	A-2(参考例2)	—	化学発泡	1.22	20.6	28.9	22	45	1.68	○	○
12	A-2(参考例2)	GF/30wt%	化学発泡	1.47	18.9	69.5	2.0	116	5.93	○	○

* ○:判、ヒケが殆ど認められない △:判、ヒケが若干認められる ×:著しい判、ヒケが認められる

実施例1～3の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入るポリブチレンテレフタレート樹脂を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られることがわかる。また、ソリやヒケの無い箱状成形品が得られることがわかる。

【0066】実施例4～6より超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更しても窒素を用いた実施例1～3と同様の効果が得られることがわかる。

【0067】実施例7～9の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入るポリブチレンテレフタレート樹脂にガラス繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形することにより、

発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られることがわかる。また、ソリやヒケの無い箱状成形品が得られることがわかる。

【0068】実施例10～12の結果より、超臨界流体を窒素から炭酸ガスに変更しても窒素を用いた実施例7～9と同様の効果が得られることがわかる。

【0069】実施例13の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入るポリブチレンテレフタレート樹脂に炭素繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形することにより、発泡が微細・均一であり、軽量かつ物性に優れた成形品が得られることがわかる。また、ソリやヒケの無い箱状成形品が得られることがわかる。

【0070】実施例14の結果より、超臨界流体を窒素

から炭酸ガスに変更しても窒素を用いた実施例13と同様の効果が得られることがわかる。

【0071】比較例1～4の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入らないポリブチレンテレフタレート樹脂を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケの無い成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0072】比較例5～8の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入らないポリブチレンテレフタレート樹脂にガラス繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケの無い成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0073】比較例9～10の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入らないポリブチレンテレフタレート樹脂に炭素繊維を配合した組成物を超臨界発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケの無い成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0074】比較例13の結果より、相対粘度 η_r と末端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入るポリブチレンテレフタレート樹脂を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケの無い成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0075】比較例14の結果より、相対粘度 η_r と末

端カルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ の比が $0.30 < \eta_r / ([\text{COOH}] \times 10^5) < 2.50$ の範囲に入るポリブチレンテレフタレート樹脂にガラス繊維を配合した組成物を用いても、化学発泡剤による発泡射出成形した場合には、ソリ、ヒケの無い成形品が得られるものの、比重、気泡径が大きく、物性が低いことがわかる。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリブチレンテレフタレート樹脂発泡成形品は、ポリブチレンテレフタレート樹脂の有する本来の特性を損なわずに微細かつ均一な発泡状態を有する上にヒケやソリが少ない。

【0077】したがって、本発明によれば、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる各種成形品の軽量化、外觀および寸法精度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

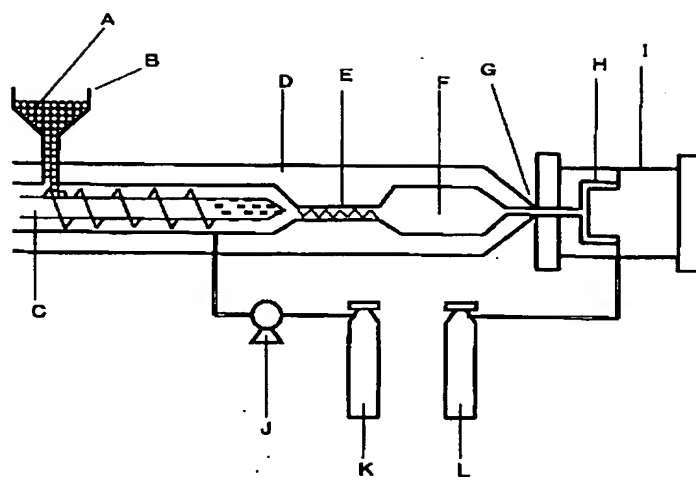
【図1】本発明で使用される射出成形機の1例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- A・・・ポリブチレンテレフタレート樹脂ペレット
- B・・・ホッパー
- C・・・スクリュウ
- D・・・シリンダー
- E・・・スタティックミキサー
- F・・・拡散チャンバー
- G・・・ノズル
- H・・・キャビティ（成形品）
- I・・・金型
- J・・・昇圧ポンプ
- K・・・ガスボンベ
- L・・・カウンタープレッシャー用ガスボンベ

【图 1】

【圖7】



(51) Int. Cl. ⁷
B 2 9 K 105:04

F I
B 2 9 K 105:04

テーマコード* (参考)